ÜBER DERIVATE

DER

PARA- & ORTHONITROZIMMTSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VORGELEGT VON

CARL LUDWIG MÜLLER.

BERGZABERN,
Buchdruckerei von C. Schlitt.
1881.

ÜBER DERIVATE

DER

PARA- & ORTHONITROZIMMTSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT
FREIBURG i. B.

VORGELEGT VON

CARL LUDWIG MÜLLER.

BERGZABERN,
Buchdruckerei von C. Schlitt.
1881.

Ueber Derivate der Para- und Orthonitrozimmtsäure.

Im Jahre 1841 studirte Mitscherlich[1]) die Einwirkung der Salpetersäure auf Zimmtsäure und entdeckte dabei eine von ihm „Zimmtsalpetersäure" genannte Verbindung, von der er zeigte, dass sie „durch Vereinigung von 1 Atom Zimmtsäure mit 1 Atom Salpetersäure unter Austritt von 1 Atom Wasser" entstehe. Die Nitrozimmtsäure, wie die Verbindung jetzt heisst, ist von da ab Gegenstand mehrfacher Untersuchungen geworden. Mitscherlich selbst und später E. Kopp[2]), untersuchten eine Anzahl Salze und Ester derselben. Chiozza stellte[3]) das Anhydrid und Amid derselben dar und studirte[4]) ihr Verhalten zu schmelzendem Kali. Letzterer entdeckte[5]) bei Behandlung der Nitrozimmtsäure in wässeriger Lösung mit Schwefelammonium das Carbostyril, welches als erster Repräsentant einer neuen Reihe von Körpern und neuerdings durch seine von Baeyer nachgewiesenen Beziehungen zum Chinolin Bedeutung erlangte. Boullet[6]) reduzirte die Nitrozimmtsäure mit Eisen und Essigsäure, Beilstein[7]) mit Zinn und Salzsäure zu der entsprechenden Amidosäure. Baeyer und Emmerling[8]) erhielten durch Erhitzen

---

[1]) Journ. f. pr. Chem. **22**, 193.
[2]) Compt. rend. **53**, 634.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **86**, 260.
[4]) Ann. chem phys. [3], **39**, 439.
[5]) Ann. Chem. Pharm. **83**, 117.
[6]) Compt. rend. **43**, 399.
[7]) Zeitschr. f. Chem. **1865**, 1.
[8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **1869**, 679.

der Nitrozimmtsäure mit Eisenfeile und Kalihydrat Indol. Im Jahre 1872 untersuchten Beilstein und Kuhlberg[1]) auf's Neue die Einwirkung von Salpetersäure auf Zimmtsäure und zeigten, dass dabei nicht bloss eine, sondern zwei isomere Säuren entstehen, nämlich Para- und Orthonitrozimmtsäure, und dass die Angaben von Mitscherlieh und E. Kopp sich auf die erstere beziehen. Sie lehrten die Trennung der beiden Isomeren, untersuchten einige Salze und Ester derselben und wiesen nach, dass Baeyer's Indol nur aus der Orthonicht dagegen aus der Paraverbindung gebildet werde. Die dritte, nach der Kekulé'schen Theorie noch mögliche Nitrozimmtsäure, die Metaverbindung, wurde erst vor drei Jahren von Rob. Schiff[2]) durch Erhitzen von Metanitrobenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron dargestellt.

Die Nitroderivate der Zimmtsäure sind mit Rücksicht auf Metamorphosen der Seitenkette noch wenig studirt worden. Es liegt nur eine Angabe von Beilstein und Kuhlberg[3]) vor, welche durch Einleiten von Chlor in eine alkalische Lösung von Paranitrozimmtsäure das Additionsprodukt derselben mit unterchloriger Säure erhielten. In dieser Beziehung wurde dagegen über die Zimmtsäure sehr viel gearbeitet. Dieselbe ist eine ungesättigte Verbindung, der man gegenwärtig allgemein die zuerst von Erlenmeyer[4]) aufgestellte und dann durch die Arbeiten Glaser's bestätigte Constitution $C_6H^5—CH=CH—COOH$ zuschreibt. Das Additionsprodukt derselben mit Wasserstoff wurde von Erlenmeyer und Alexejeff[5]), das mit Brom von Erlenmeyer[6]), von A. Schmitt[7]), A. Popoff[8]), Glaser[9]) und von Fittig und Binder[10])

---

[1]) Liebig's Ann. **163**, 141.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **1878**, 1782.
[3]) Liebig's Ann. **163**, 141.
[4]) Daselbst **137**, 350.
[5]) Das. **121**, 375. — Zeitsch. f. Chem. **1862**, 170 und **1863**, 307.
[6]) Zeitschr. f. Chem. **1863**, 307.
[7]) Liebig's Ann. **126**, 254 und **127**, 319.
[8]) Zeitschr. f. Chem. **1865**, 111.
[9]) Liebig's Ann. **143**, 325.
[10]) Daselbst. **195**, 140.

untersucht; die Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Zimmtsäure haben A. Popoff[1]), Swarts[2]) Erlenmeyer[3]), Fittig und Binder[4]), die von unterchloriger Säure hat Glaser[5]) studirt. Das chemische Verhalten dieser Zimmtsäurederivate bot viel Interessantes und für die Theorie der ungesättigten Säuren Wichtiges und hat Fittig[6]) und Erlenmeyer[7]) Veranlassung zu theoretischen Diskussionen gegeben. Es war daher von Interesse, auch die diesen Zimmtsäurederivaten entsprechenden Abkömmlinge der Nitrozimmtsäuren zu untersuchen, indem die Möglichkeit vorlag, dabei den Einfluss der Nitrogruppe an und für sich, sowie den ihrer relativen Stellung im Benzolkern auf das chemische Verhalten der Seitenkette kennen zu lernen. Ich unternahm daher auf Veranlassung von Herrn Prof. Erlenmeyer die Untersuchung der beiden durch Nitriren der Zimmtsäure entstehenden Nitrosäuren in der angedeuteten Richtung.

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. **1865**; 111.
[2]) Liebig's Ann. **137**, 231.
[3]) Daselbst **135**, 122.
[4]) Deselbst **195**, 231.
[5]) Daselbst **147**, 96.
[6]) Daselbst **195**, 179.
[7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **1879**, 1607 und **1880**, 303 und 205.

Darstellung der Nitrozimmtsäuren.

Das Nitriren der Zimmtsäure geschah in Portionen zu 50 und 100 Gramm. Sie wurde in sehr fein gepulvertem Zustand langsam und unter beständigem Umrühren in die fünffache Menge auf 0° abgekühlter rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 eingetragen. Das Eintragen von 50 gr. erforderte etwa eine Stunde. Die erhaltene teigige Masse wurde mit ungefähr dem zehnfachen Volum Eiswasser verdünnt, die Milch auf einen Saugtrichter gebracht, die Flüssigkeit abgesaugt und so lange mit Wasser nachgewaschen, bis im ablaufenden Filtrat mittelst Indigo keine Salpetersäure mehr nachweisbar war. Die hierauf auf unglasirte Thonteller gestrichene und bei gelinder Wärme getrocknete Masse besass eine schwach gelbliche Farbe und roch etwas nach Bittermandelöl. Die Analyse ergab Folgendes:

0,1627 gr. Substanz lieferten 0,3348 gr. CO_2 und 0,0634 gr. H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C	56,12	55,95
H	4,33	3,63

Die Ausbeute betrug von 50 gr. angewandter Zimmtsäure 62 gr. Nitrosäure, während die Theorie 65 gr. verlangt.

Bei einem andern Versuch wurde statt der Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 solche vom spec. Gewicht 1,50 genommen, im Uebrigen aber wie vorher verfahren. Das auf diese Weise erhaltene Produkt war gelb gefärbt und roch stark nach Bittermandelöl. Die Ausbeute betrug 58 gr.

von 50 gr. angewandter Zimmtsäure. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

1. 0,1770 gr. Substanz ergaben 0,3614 gr. CO_2 und 0,0728 gr. H_2O
2. 0,1146 gr. Substanz ergaben 0,2352 gr. C_2O und 0,0465 gr. H_2O

	Gefunden 1	2	Berechnet
C :	55,70	55,97	55,95
H :	4,57	4,51	3,63

Die Reinheit der bei Anwendung der verschieden starken Salpetersäuren erhaltenen Produkte war demnach ziemlich gleich, im ersteren Fall indess die Ausbeute etwas grösser. Die stärkere Salpetersäure scheint daher einen geringen Theil der Zimmtsäure oxydirt zu haben, wofür auch der starke Bittermandelölgeruch spricht.

Bei einem dritten Versuch wurde, unter sonst gleichen Bedingungen wie früher, zum Nitriren die schwächere farblose Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,40 genommen. Hierbei wurde die Zimmtsäure aber nicht im Geringsten angegriffen; die ausgewaschene und getrocknete Masse enthielt keinen Stickstoff und besass den unveränderten Schmelzpunkt der Zimmtsäure, nämlich 133°.

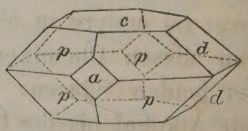
Die durch Nitriren der Zimmtsäure erhaltene rohe Nitrozimmtsäure besteht, wie Beilstein und Kuhlberg gezeigt, aus einem Gemenge von Para- und Orthonitrozimmtsäure und zwar ist erstere in überwiegender Quantität vorhanden. Die von diesen Chemikern angegebene Methode zur Trennung der beiden Säuren: Auskochen der rohen Nitrozimmtsäure mit Alkohol bis der Rückstand bei 265° schmelze, ist jedoch eine äusserst langwierige Arbeit, indem das Auskochen ausserordentlich oft wiederholt werden muss, bis reine Parasäure im Rückstand bleibt. Leichter geschieht die Trennung durch Ueberführen der Säuren in die Aethylester, welch letztere gegen Alkohol sehr verschiedene Löslichkeitsverhältnisse zeigen. Der Ester der Parasäure ist in kaltem Alkohol schwer, der der Orthosäure darin leicht löslich. — Zur Darstellung der Ester wurden 100 gr. der rohen Nitrozimmtsäure mit 500 gr. 93procentigem Alkohol übergossen und das Gemenge in einem Kolben am umgekehrten Kühler unter Einleiten

eines kräftigen Salzsäurestroms im Wasserbad erwärmt. In einigen Stunden löste sich Alles zu einer gelben Flüssigkeit. Nachdem dieselbe mit Salzsäure gesättigt war, wurde das Erwärmen sistirt, mit dem Einleiten der Salzsäure aber während des Erkaltens fortgefahren. In Kurzem erstarrte die Lösung zu einem Krystallbrei. Die ausgeschiedene Krystallmasse wurde erst mit kaltem Alkohol und dann mit einer ganz verdünnten wässerigen Ammoniaklösung, um unveränderte Parasäure auszuziehen, gewaschen. Man erhält so den grössten Theil des gebildeten Paranitrozimmtsäure-Esters, welcher nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein ist. Er stellt dann feine, schwach gelbliche, seideglänzende Nadeln dar, die bei 137° schmelzen.

Aus der vom Paraester abfiltrirten Flüssigkeit wurde ein Theil des Alkohols abdestillirt und der Rest der Verdunstung überlassen. Anfangs krystallisirten noch ganz geringe Mengen des Paraesters aus und dann bildeten sich schöne $^1/_2$ bis 1 cm lange gelbe Krystalle des Orthonitrozimmtsäureesters, welche den von Beilstein und Kuhlberg angegebenen Schmelzpunkt 42° besassen.

Herr Prof. K. Haushofer hatte die Güte diese Krystalle zu messen und theilt darüber Folgendes mit:

„Krystallsystem: rhombisch.
Axen: = a : b : c = 0,5245 : 1 : 0,8651



Die kleineren aber schärfer ausgebildeten Krystalle zeigen bloss die Pyramide und Basis und sind dünntafelförmig durch Vorwalten der letzteren. Die grösseren Krystalle sind abgerundet und gestatten keine genaue Messung; sie entsprechen der Combination P(p), oP(o) $\breve{P}$ ∞ (d), ∞ $\bar{P}$ ∞ (a); die Flächen sind meistens im Gleichgewicht ausgebildet, die Basis erscheint als ziemlich regelmässiges Sechseck, meist aber trichterförmig vertieft. — Durch c ist auch in Oel kein Polarisationsbild zu sehen.

	Kantenwinkel gemessen	Berechnet	
*p : p	= 130° 21′		(Basiskante).
*p : p	= 73° 2′		(Macrodiagonale Polkante).
d : c	= 138° 30′	139° 8′	
p : c	= 114° 53′	114° 50′	

Ebner spitzer Winkel der Basis = 55° 22′."

Gleichzeitig mit den Krystallen des Orthonitrozimmtsäureesters setzt sich auch ein weisser Niederschlag in ziemlicher Menge ab, der, mechanisch von den Krystallen getrennt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und getrocknet, sich als freie Orthonitrozimmtsäure mit dem Schmelzpunkt 232° erwies. Diese Säure musste entweder der Esterifikation entgangen oder durch das in der alkoholischen Lösung vorhandene Wasser wieder aus dem Ester zurückgebildet worden sein. Das noch in der Mutterlauge enthaltene Gemenge von Ester und freier Säure lässt sich durch Krystallisation nur schwer trennen, indem beide Körper immer zugleich abgeschieden werden. Am besten gelingt die Trennung durch Behandeln des beim Verdunsten des Alkohols bleibenden Rückstandes mit Schwefelkohlenstoff; derselbe löst den Ester, besonders in der Wärme, leicht auf, während die in Schwefelkohlenstoff ganz unlösliche Säure zurückbleibt. — Der dritte Theil der überhaupt vorhandenen Orthonitrozimmtsäure wurde stets im freien Zustand, der übrige Theil als Ester erhalten.

Aus 100 gr. der mittelst Salpetersäure von 1,48 spec. Gew. dargestellten rohen Nitrozimmtsäure wurde erhalten: 65 gr. Paraester und 18 gr. Orthoester (auch die freie Orthosäure auf Ester berechnet). 100 gr. der mittelst Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 dargestellten Säure lieferten dagegen 56 gr. Paraester und 25 gr. Orthoester (die freie Säure ebenfalls als Ester berechnet).

Im ersteren Falle ist also die Ausbeute an Paranitrozimmtsäure, im letzteren die an Orthonitrozimmtsäure grösser.

Da bei der Verseifung der Ester durch alkoholisches Kali immer stark gefärbte Nebenprodukte auftreten, welche dann die Säuren verunreinigen, so wurde die Verseifung

durch Kochen der fein gepulverten Ester mit einer ziemlich concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron vorgenommen. Auf diese Weise erhält man gelblich weisse Produkte. Die aus heissem Alkohol umkrystallisirte Paranitrozimmtsäure stellt feine, gelbliche, stark glänzende, rechteckige Blättchen oder Nädelchen dar, deren Schmelzpunkt ich bei 276° fand (Beilstein und Kuhlberg geben 265° an). Die ebenfalls aus Alkohol umkrystallisirte Orthonitrozimmtsäure, sowohl die durch Verseifung des Esters, als die direkt erhaltene, stellt eine äusserst lockere, aus sehr feinen verfilzten Nädelchen bestehende, weisse Masse dar, die bei 232° schmilzt.

Bromirung der beiden Nitrozimmtsäureester.

Vorläufige Versuche ergaben, dass die Nitrozimmtsäuren sich nur schwierig mit Brom verbinden lassen. In Alkohol, Aether, Chloroform oder Eisessig gelöst oder in Schwefelkohlenstoff suspendirt, nahmen sie kein oder doch nur Spuren von Brom auf. Als aber die Säuren in einem flachen Gefäss ausgebreitet unter eine Glocke neben Brom gestellt wurden, liess sich nach einiger Zeit eine Gewichtszunahme constatiren, welche indess nach acht Tagen noch nicht der zur vollständigen Bromirung nöthigen Brommenge ganz gleich war. Das erhaltene Produkt wurde nicht näher untersucht, vielmehr zur Bromirung, der Nitrozimmtsäureester geschritten, welche sich mit Leichtigkeit bewerkstelligen lässt. Je 20 gr. der Ester wurden mit 300 gr. Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler unter allmäligem Zusatz von 15 gr. Brom (der theoretischen Menge) erwärmt. Während in der Kälte die durch den Bromzusatz bewirkte Färbung nur sehr langsam bleicht, verschwindet sie beim Erwärmen anfänglich ziemlich rasch, später langsamer; schliesslich ist Alles gelöst. Ist der angewandte Schwefelkohlenstoff vollständig trocken, so tritt während der ganzen Operation keine Spur, ist er etwas feucht, so tritt beim Bromiren des Paraesters eine geringe,

beim Bromiren des Orthoesters eine reichliche Menge von Bromwasserstoff auf, und die Ausbeute an Bromadditionsprodukt fällt bedeutend zu niedrig aus. Nach beendigtem Eintragen des Broms kocht man die Flüssigkeit noch so lange, bis sie nur mehr hell gefärbt ist, destillirt hierauf einen Theil des Schwefelkohlenstoff's ab und überlässt den Rest der Verdunstung.

Aus dem Paranitrozimmtester wurden so zu Büscheln vereinigte $^1/_2$cm lange Krystalle von gelblicher Farbe und fest anhaftendem höchst widerlichen Geruch erhalten, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol fast farb- und geruchlos waren und den Schmelzpunkt 110 bis 111° zeigten. Die Analyse ergab, dass der Körper das Bromadditionsprodukt des angewandten Esters ist.

1. 0,4730 gr Substanz lieferten 0,5978 gr. CO_2 und 0,1287 gr H_2O
2. 0,6453 gr „ „ 0,8156 CO_2 und 0,1670 H_2O
   0,5969 gr AgBr

	Gefunden			Berechnet
	1	2	3	
C :	34,48	34,46	—,—	34,64
H :	3,02	2,86	—,—	2,88
Br :	—,—	—,—	41,66	41,99

Die Ausbeute ist gleich der berechneten.

Der Para-Nitrophenyldibrompropionsäure-Aethylester $C_6H_4 \begin{matrix} — NO_2 \\ — CHBr — CHBr. — CO\text{-}OC_2H_5 \end{matrix}$ ist in Alkohol und Schwefelkohlenstoff beim Erwärmen leicht löslich und krystallisirt aus den heiss gesättigten Lösungen beim langsamen Erkalten in schönen säulenförmigen Krystallen aus; er ist ferner leicht löslich in Aether, Petroleumäther und Chloroform.

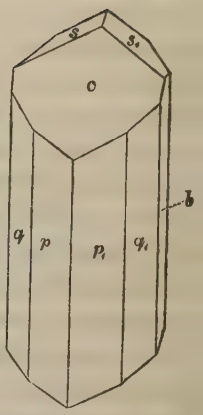
Herr Prof. K. Haushofer hatte die Güte, den Kröper krystallographisch zu untersuchen und erhielt folgendes Resultat:

„Krystallsystem: Klinorhombisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0{,}6327 : 1 : 0{,}3215$

$\beta = 28° 27'$.

Beobachtete Combination:
$\infty P(p), [\infty P_2](q), [\infty P \infty](b), P(s)$.



Die Krystalle erscheinen prismatisch, gewöhnlich unsymmetrisch entwickelt durch Verkümmerung einzelner Flächen von q; die Flächen von q sind vertikal gestreift, die übrigen, besonders p und c glatt und spiegelnd, die Hemipyramide s meist sehr klein, an vielen Krystallen gänzlich fehlend. Hemitropische Zwillingsbildung nach der Fläche oP nicht selten. — Unvollkommen spaltbar nach b.

Kantenwinkel:

	gemessen	Berechnet
p : p_1 vorn	= 146° 27'*	— —
q : p	= 166° 10'	165° 26'
q : q_1 vorn	= — —	117° 21'
q : p_1	= 132° 10'	131° 53'
c : q vorn	= 138° 52'	138° 41'
c : p vorn	= 147° 20'*	— —
b : q_1	= 121° 10'	121° 20'
b : p	= 106° 47'	106° 48'
s : c	= — —	152° 37'
s : s_1	= 151° 32'*	— —
s : p hinten	= — —	60° 3'

Die Auslöschrichtungen im parallelpolarisirten Lichte auf den Flächen b beobachtet bilden mit der Vertikalaxe einen Winkel von etwa 20° im spitzen Winkel des klinodiagonalen Hauptschnittes."

Der genau auf gleiche Weise wie „die Paraverbindung erhaltene Orthonitrophenyldibrompropionsäure-Aethyl-Ester stellt schwach gelbe, in Alkohol, Aether, Petroleumaether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff sehr leicht lösliche Krystalle dar. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 71°.

Analyse: 0,4742 gr Substanz lieferten 0,5968 CO_2 und 0,1215 H_2O
0,2755 gr Substanz lieferten 0,2701 AgBr

	Gefunden	Berechnet
C :	34,32	34,64
H :	2,84	2,88
Br :	41,71	41,99

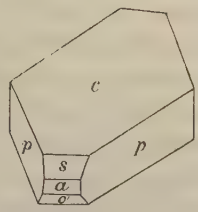
Die Ausbeute ist nahezu der theoretischen gleich (aus 20 gr Nitrozimmtsäure-Ester 32 gr Bromadditionsprodukt). Die krystallographische Untersuchung durch Herrn Professor Haushofer ergab Folgendes:

„Krystallsystem: Klinorhombisch.

Axenverhältniss: a : b : c = 1,8645 : 1 : 3,1559.

$\beta = 66^0\ 20'$

Tafelförmige Krystalle der Combination $\infty P(p)$, $oP(c)$, $P \infty (a)$, $^1/_2 P \infty (o)$, $-\ ^1/_2 P(s)$. Die Flächen von s und o in der Regel unvollkommen ausgebildet, c oft treppenförmig vertieft.



Kantenwinkel:		Gemessen	Berechnet
c : p	vorn	101° 42'*	— —
c : p	hinten	78° 20'	78° 18'
p : p	vorn	60° 42'*	— —
p : p	seitlich	119° 17'	119° 18'
c : a	vorn	78° 19'*	— —
c : s	vorn	140° 0'	138° 31'
c : o	vorn	50° 19'	51° 29'

Behandlung des Para-Nitrophenyldibrompropionsäure-Aethylester's mit alkoholischem Kali.

In der Hoffnung durch Einwirkung von 2 Molekülen in Alkohol gelösten Kali's auf 1 Molekül des Esters eine Nitromonobromzimmtsäure zu erhalten nach dem Schema:

$$\begin{array}{l} C_6H_4NO^2 \\ | \\ C^2H^2Br^2 \\ | \\ CO\text{-}OC^2H^5 \end{array} + 2\ KOH = \begin{array}{l} C_6H_4NO^2 \\ | \\ C^2HBr \\ | \\ CO\text{-}OK \end{array} + KBr + H^2O + C^2H^5OH$$

wurden 50 gr Ester mit 200 gr Alkohol übergossen und unter beständigem Umschütteln eine Lösung von 15 gr Aetzkali in 50 gr Alkohol langsam zugesetzt. Es fand geringe

Erwärmung statt. Die breiige Masse wurde dann noch so lange gelinde erwärmt, bis die ausgeschiedene Substanz ein feinkörniges Ansehen hatte, d. h. nur noch aus Bromkalium bestand. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit reagirte noch schwach alkalisch; die Menge des noch einmal mit Alkohol ausgekochten Bromkaliums betrug 17 gr, während obige Reaktion 16 gr verlangt. Nach einigen Stunden hatte sich aus der Flüssigkeit ein weisser Körper in warzenförmigen Gruppen abgesetzt; die davon getrennte Lösung lieferte beim Abdestilliren eines Theiles des Alkohols eine weitere Ausscheidung gleicher Art und der Rest der Lösung, über Schwefelsäure der Verdunstung überlassen, hinterliess einen gleichen Rückstand. Die so erhaltenen Massen bestanden nicht blos aus Kalisalz, denn sie lösten sich nicht vollständig in Wasser und der darin unlösliche Theil wurde von verdünnten Säuren nicht zersetzt. Sie wurden daher mit Aether erschöpfend ausgeschüttelt, wobei das gebildete Kalisalz zurückblieb.

Der ätherische Auszug setzte, nachdem ein Theil des Aethers abdestillirt war, beim Stehen zwei verschiedene Körper ab, grössere Prismen vermischt mit ganz feinen Nädelchen. Die ersteren wurden, soweit es anging, herausgelesen; sie schmelzen bei 63°. Die feinen Nädelchen haben den Schmelzpunkt 93°. Das noch in der Mutterlauge enthaltene Gemenge beider Körper lässt sich durch Krystallisiren aus Aether kaum trennen. Etwas besser gelingt dies durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Man löst den beim Verdunsten des Aethers gebliebenen Rückstand in ca. 80 Theilen heissen Alkohols. Beim Erkalten scheiden sich sofort feine zu Büscheln vereinigte Nädelchen aus, die lediglich aus dem bei 93° schmelzenden Körper bestehen. Schwierig ist est, den andern Körper frei von ersterem zu erhalten; es ist hiezu sehr häufiges Umkrystallisiren nöthig. Die letzten Reste der Mutterlauge enthalten harzartige Stoffe.

Analyse des bei 63° schmelzenden Körpers:

0,3952 gr Substanz lieferten 0,6397 CO_2 und 0,1265 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}BrO_4N$
C :	44,15	44, 0
H :	3,54	3,33

Analyse des bei 93° schmelzenden Körpers:

0,4078 gr. Substanz lieferten 0,6629 gr CO_2 und 0,1289 gr H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}BrO_4N$
C :	44,33	44, 0
H :	3,50	3,33.

Die beiden Körper sind demnach isomere Nitromono bromzimmtsäureester von der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ | \\ CH \\ || \\ CBr \\ | \\ CO\text{-}OC_2H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ | \\ CBr \\ || \\ CH \\ | \\ CO\text{-}OC_2H_5 \end{array}$$

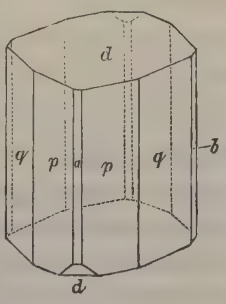
Der Para-Nitromonobromzimmtsäure-Aethylester vom Schmelzpunkt 63° ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Er stellt sehr schöne, stark glänzende, gelb gefärbte, durchsichtige, dünne Prismen von oft 1 bis 2cm Länge dar.

Herr Prof. Haushofer hat die Krystalle bestimmt und theilt Nachstehendes darüber mit:

„Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältniss: a : b : c = 0,5272 : 1 : 0,1932

Prismatische Krystalle der Combination $\infty P(p)$, $\infty \breve{P}2(q)$, $\infty \overline{P} \infty$ (a), $\infty \breve{P} \infty$ (b), $\overline{P} \infty$ (d); stets von klinorhombischem Habitus durch Vorwiegen des einen Flächenpaares von $\overline{P} \infty$; das andere Paar fehlt in der Regel oder ist nur angedeutet. Auch die Flächenpaare a und b kommen nur in Andeutungen vor. Die Fläche d meist unvollständig ausgefüllt. — Unvollkommen spaltbar nach oP.



Kantenwinkel	Gemessen	Berechnet
p : p	= 124° 24'*	— —
d : p	= 107° 44'*	— —
p : q	= 161° 18'*	161° 17'
q : q	= 87° 6'	86° 58'
d : d	= 140 appr.	139° 44'
d : a	= 109° 36'	110° 8'

Der Para-Nitromonobromzimmtsäure-Aethylester vom Schmelzpunkt 93° krystallisirt in sehr feinen, ganz schwach gelb gefärbten Nadeln mit etwas Seideglanz, welche in kaltem Alkohol um ein Geringes weniger löslich sind, als der andere Ester; leicht löslich sind sie in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Das durch Behandeln mit Aether von den beigemengten Estern befreite Kalisalz wurde in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt. Es entsteht ein weisser Niederschlag, der von der Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen und getrocknet, den Schmelzpunkt 142—150° hatte. 0,6421 gr der Substanz lieferten bei der Analyse 0,3136 gr AgBr, entsprechend 20.82 pr. Ct. Brom, während Nitromonobromzimmtsäure 29,41 pr. Ct verlangt. Es schien demnach ein Gemenge von Nitromonobromzimmtsäure mit Nitrophenylpropiolsäure vorzuliegen. Zur Isolirung der letzteren wurde die Substanz im Wasserdampfstrom destillirt, in der Erwartung, dass die Nitrophenylpropiolsäure, wie es bei der Glaser'schen Phenylpropiolsäure der Fall, mit den Wasserdämpfen übergehen werde. Es schied sich in der That in der Flüssigkeit der Vorlage ein Körper in weissen Flocken aus. Dieser war aber nicht die vermuthete Säure. Er reagirt, wie überhaupt das Destillat, neutral, hat einen eigenthümlichen aromatischen, in aetherischer Lösung unangenehm stechenden Geruch und erwies sich der Analyse, sowie seinen sonstigen Eigenschaften nach, als das Nitroprodukt des von Glaser durch Zersetzung von Phenyl-

propiolsäure mit Wasser bei 120° erhaltenen Phenylacetylen's, als Para-Nitrophenylacetylen:

$$C_6H_4NO_2$$
$$|$$
$$C$$
$$\|$$
$$CH$$

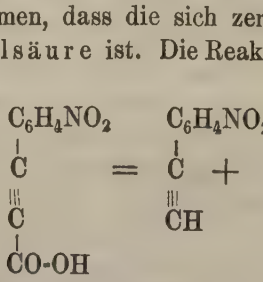
0,1714 gr Substanz ergaben 0,4093 gr CO_2 und 0,587 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_5NO_2$
C	65,11	65,30
H	3,80	3,40

Die Verbindung schmilzt bei 149°; sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in Wasser. Sie besitzt die charakteristische Eigenschaft der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung zweier Kohlenstoffatome, Metallverbindungen zu liefern. Die Kupferverbindung, erhalten durch Eintragen des Körpers in ammoniakalische Kupferchlorürlösung, ist von intensiv rother Farbe; die Silberverbindung, beim Zusammenbringen des Körpers mit ammoniakalischer Silberlösung entstehend, ist grünlich-gelb gefärbt. Setzt man Natrium zu einer ätherischen Lösung des Kohlenwasserstoff's, so bildet sich die Natriumverbindung desselben in Form eines weissen Niederschlages.

Die nach der Destillation in der Retorte gebliebene Flüssigkeit enthielt keinen Bromwasserstoff, woraus hervorgeht, dass das Nitrophenylacetylen nicht durch Zersetzung einer Nitromonobromzimmtsäure entstandeu sein kann. Es war entweder direkt durch Einwirkung des alkoholischen Kalis auf den Nitrophenyldibrompropionsäure-Ester oder erst beim Destilliren mit Wasserdampf aus vorhandener Nitrophenylpropiolsäure entstanden. Im ersteren Fall war die Kaliumverbindung des Acetylen's dem erhaltenen Kalisalz beigemengt und der Kohlenwasserstoff wurde durch die Schwefelsäure mit den übrigen Säuren in Freiheit gesetzt, befand sich also bei letzteren. Hierin aber kann er leicht nachgewiesen werden, indem er in kohlensaurem Natron unlöslich, die Säuren darin löslich sind. Es wurde daher ein Theil des Kalisalzes demgemäss behandelt: mit Schwefelsäure zersetzt,

der Niederschlag in kohlensaurem Natron gelöst und die etwas trübe Flüssigkeit mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterliess nach Entfernung des Aethers eine sehr geringe Menge eines Körpers, der alle Eigenschaften des Nitrophenylacetylens aufwies. Beim Destilliren der aus dem Natronsalz wieder abgeschiedenen Säure mit Wasserdampf ging dagegen eine beträchtliche Quantität des Acetylens über. Wenn also auch, wie der Versuch gezeigt, bei der Einwirkung alkoholischen Kalis auf Para-Nitrophenyldibrompropionsäureester direkt eine Spur Nitrophenylacetylen entstanden war, so ging doch der weitaus grösste Theil desselben erst aus der Zersetzung einer Säure beim Destilliren mit Wasser hervor, und da hiebei kein Bromwasserstoff frei ward, so muss man annehmen, dass die sich zersetzende Säure Nitrophenylpropiolsäure ist. Die Reaktion verläuft folgendermassen:



Beim Destilliren des Säuregemenges mit Wasserdampf hatte sich ein Theil desselben in dem kochenden Wasser gelöst; es wurde heiss filtrirt, der auf dem Filter gebliebene Rückstand mit wenig heissem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Er zeigte dann den Schmelzpunkt 205°. Beim Erkalten des Filtrats schied sich eine zweite Portion derselben Säure ab. Die Analyse ergab, dass es eine Nitromonobromzimmtsäure war.

0,4280 gr Substanz lieferten 0,6259 gr CO_2 und 0,0925 gr H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C	39,89	39,71
H	2,40	2,21

Aus heissem Wasser umkrystallisirt bildet die Para-Nitromonobromzimmtsäure vom Schmelzpunkt 205° schwach gelbe, sehr feine, etwas seideglänzende Nädelchen. In kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem leichter löslich; in Alkohol, Aether, Petroleumäther, Chloroform löst sie sich

leicht, in heissem Schwefelkohlenstoff schwer, in kaltem fast nicht.

Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die erwärmte alkoholische Lösung der Säure bis zur Sättigung, und Verdunstenlassen des Alkohols wurde der Ester dieser Säure erhalten, der in seinem Schmelzpunkt = 93°, wie auch in seinen sonstigen Eigenschaften vollständig mit dem früher erhaltenen bei 93° schmelzenden Nitromonobromzimmtsäure-Aethylester übereinstimmte.

Das Barytsalz der Säure wurde dargestellt durch Auflösen derselben in Barythydratlösung, Abscheidung des überschüssigen Baryt's durch Kohlensäure und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure. Es bildet eine gelbliche krystallinische Masse, ist frei von Krystallwasser und hat die Zusammensetzung $(C_6H_4NO_2\text{-}C_2HBr.\text{-}CO_2)_2Ba$, wie die Analyse beweist:

0,2030 gr des Salzes gaben 0,0699 Ba SO_4 entsprcchend 20,25 prCt. Ba, während die Formel 20,18 prCt. Ba verlangt.

Beim Kochen, wie auch schon beim Abdampfen der wässerigen Lösung des Salzes auf dem Wasserbad zersetzt sich dasselbe in Nitrophenylacetylen, Brombaryum und Kohlensäureanhydrid. Ersteres läst sich leicht an dem charakteristischen Geruch erkennen, das Bromkalium kann durch Silberlösung nachgewiesen werden. Die Reaktion ist folgende:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ | \\ C_2HBr. \\ | \\ CO\text{-}O \end{array}\right\}_2 Ba = \left.\begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ | \\ C_2H \end{array}\right\}_2 + Ba\,Br_2 + 2CO_2.$$

Das Filtrat von der bei 205° schmelzenden Säure wurde mit Aether ausgeschüttelt und der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand in wenig heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten schied sich ein Niederschlag ab, der bei 200—204° schmolz, also wesentlich aus obiger Säure bestand. Das Filtrat hievon wurde nochmals mit Aether ausgeschüttelt, der Aether des Auszugs durch Destillation entfernt und der Rückstand wieder in wenig heissem Wasser gelöst. Der sich beim Erkalten abscheidende Niederschlag

hatte dieses Mal den Schmelzpunkt 140—150°. Das Filtrat hievon wurde abermals wie vorher behandelt; die schliesslich aus der heissen wässerigen Lösung beim Erkalten sich ausscheidende Säure hatte denselben Schmelzpunkt, wie die noch in Lösung befindliche, nämlich 146°. Sie ist der Brombestimmung zufolge die andere Paranitromonobromzimmtsäure:

0,1599 gr Substanz lieferten 0,1097 gr AgBr, entsprechend 29,2 prCt Brom; die Formel $C_9H_6BrO_4N$ verlangt 29,41 prCt

In Alkohol, Aether, Chloroform ist die Säure leicht, in heissem Schwefelkohlenstoff schwer, in kaltem kaum löslich. Von der ersteren Paranitromonobromzimmtsäure unterscheidet sie sich namentlich durch ihre leichtere Löslichkeit in kaltem Wasser.

Beim Ueberführen in den Aethylester wurde ein Produkt erhalten, das sich identisch mit dem früher gewonnenen bei 63° schmelzenden Ester erwies. Das Barytsalz, dargestellt durch Lösen der Säure in Barytwasser, Fällen des überschüssigen Baryts mittelst Kohlensäure und Verdunsten des Filtrats über Schwefelsäure, ist äusserlich dem Barytsalz der bei 205° schmelzenden Säure ganz ähnlich und wie dieses frei von Krystallwasser.

0,3217 gr des Salzes lieferten 0,1113 gr $BaSO_4$, entsprechend 20,32 prCtBa, die Theorie verlangt 20,18 prCt. Ba.

Beim Kochen mit Wasser verhält sich dieses Salz gerade so, wie das ihm isomere; es zerfällt in Nitrophenylacetylen, Brombaryum und Kohlensäureanhydrid.

Dass bei der Ueberführung in Barytsalze nicht etwa eine Umwandlung der einen der beiden isomeren Nitromonobromzimmtsäuren in die andere stattgefunden hat, und demnach die beiden Barytsalze etwa identisch seien, wird dadurch bewiesen, dass aus letzteren wieder ihre zugehörigen Säuren vom Schmelzpunkt 205° und 146° abgeschieden werden.

Die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf den Ester der Para-Nitrophenyldibrompropionsäure im Verhältniss von 2 Mol. KOH auf 1 Mol. Ester erfolgt also nur theilweise in dem erwarteten Sinn. Ein Theil des Esters verliert, ohne verseift zu werden, die Hälfte seines Broms, welches

als Bromwasserstoff austritt; ein anderer Theil wird verseift und verliert zugleich die Hälfte seines Broms; ein dritter Theil wird verseift und verliert seinen ganzen Bromgehalt. Es ist mir nicht gelungen, unter den Produkten der Reaktion auch den Ester der Nitrophenylpropiolsäure aufzufinden. — Was das Mengenverhältniss der entstandenen Körper betrifft, so lieferten 50 gr des angewandten Esters: 7 gr Nitromonobromzimmtsäure vom Schmelzpunkt 205°, 1 gr Nitromonobromzimmtsäure vom Schmelzpunkt 146°, 1 gr Nitrophenylacetylen, entsprechend 1,3 gr Nitrophenylpropiolsäure, 10 gr Nitromonobromzimmtsäure-Ester vom Schmelzpunkt 63° und 4gr Nitromonobromzimmtsäure-Ester vom Schmelzpunkt 93°.

Um aus dem Para-Nitrophenyldibrompropionsäure-Aethylester Para-Nitrophenylpropiolsäure zu erlangen, liess ich ferner auf 1 Molekül des Esters 3 Moleküle in Alkohol gelösten Kalihydrats einwirken. Hiebei verlief die Reaktion ziemlich glatt nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHBr \\ | \\ CO\text{-}OC_2H_5 \end{array} + 3\ KOH = \begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ | \\ C \\ \| \\ C \\ | \\ CO\text{-}OK \end{array} + 2KBr + 2H_2O + C_2H_5OH$$

Zu 12 gr des in Alkohol gelösten Esters wurden langsam 6 gr Kalihydrat in alkoholischer Lösung zugesetzt. Es schied sich sofort Bromkalium aus und die Flüssigkeit blieb neutral, bis etwa die Hälfte des Kalis verbraucht war. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde von dem Bromkalium abfiltrirt und ein Theil des Alkohols aus dem Filtrat abdestillirt. Die zurückbleibende stark dunkelbraun gefärbte Lösung hinterliess beim Eintrocknen über Schwefelsäure eine reichliche Menge Krystalle, vermischt mit harzartigen Stoffen. Das Ganze wurde mit Aether ausgezogen, wobei die Krystalle zurückblieben. Der ätherische Auszug wurde vom Aether befreit und der schmierige Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Dabei ging Para-Nitrophenylacetylen in geringer Menge über, während

das Harz in der Retorte blieb. Die in Aether unlöslichen Krystalle wurden nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein in Form spröder, dünner, glasheller, rechteckiger Prismen erhalten. Sie stellen ein krystallwasserhaltiges Kalisalz dar, welches leicht verwittert, wobei die Krystalle weiss und undurchsichtig werden. Die daraus mit Schwefelsäure abgeschiedene Säure wurde mit Aether aufgenommen und der nach Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse desselben zeigte, dass er Para-Nitrophenylpropiolsäure ist:

0,2896 gr Substanz ergaben 0,6006 gr CO_2 und 0,0789 gr H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C :	56,56	56,54
H :	3,02	2,62

Die Para-Nitrophenylpropiolsäure

$$C_6H_4(-NO_2)-C\equiv C-COOH$$

ist leicht löslich in Alkohol und bleibt beim Verdunsten desselben als gelbe seideglänzende Masse zurück; sie löst sich ferner in Wasser, schwer in Chloroform, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff und ist unlöslich in Petroleumäther. Sie schmilzt bei 181° unter Zersetzung; im oberen Theil des Capillarröhrchens setzt sich dabei ein aus farblosen Nädelchen bestehendes Sublimat an.

Beim Destilliren mit Wasserdampf zerfällt die Para-Nitrophenylpropiolsäure in Para-Nitrophenylacetylen, welches sich in der Flüssigkeit der Vorlage in weissen Flocken ausscheidet, und in Kohlensäure. Hiedurch ist der thatsächliche Beweis gebracht für die Richtigkeit der Annahme, dass in dem bei Behandlung von 1 Mol. Nitrophenylpropionsäure-Ester mit 2 Mol. Kalihydrat erhaltenen Säuregemenge neben den Nitromonobromzimmtsäuren auch Nitrophenylpropiolsäure vorhanden war, indem ja die Gegenwart derselben aus der Bildung von Nitrophenylacetylen beim Destilliren des Säuregemenges mit Wasserdampf geschlossen wurde.

Behandlung des Ortho-Nitrophenyldibrompropionsäure-Esters mit alkoholischem Kali.

Um aus dem gebromten Orthonitrozimmtsäureester die Orthonitrophenylpropiolsäure zu erhalten, liess ich auf ein 1 Mol. desselben 3 Mol. Kalihydrat wirken. Zu diesem Zwecke wurde genau wie bei der Darstellung der Para-Nitrophenylpropiolsäure verfahren; beim Zusatz des alkoholischen Kalis zur alkoholischen Lösung des Esters fand sofort reichliche Abscheidung von Bromkalium statt, die Flüssigkeit färbte sich roth und blieb neutral bis ungefähr $^4/_5$ des Kalis verbraucht war. Schliesslich wurde aus der vom Bromkalium abfiltrirten Flüssigkeit der Alkohol zum Theil abdestillirt und der Rückstand über Schwefelsäure eingetrocknet; es blieb eine braungefärbte von feinen Kryställchen durchzogene Masse, welche mit Wasser übergossen und dann mit Aether ausgezogen wurde.

Der rothgefärbte, von der wässerigen Lösung getrennte ätherische Auszug hinterliess beim Abdestilliren des Aethers einen braungefärbten, krystallinisch erstarrenden Rückstand, der zur Reinigung mit Wasserdampf destillirt wurde. Hiebei ging mit dem Wasser ein sich in der Vorlage in feinen weissen Flocken ausscheidender Körper über, während eine geringe Menge harziger Substanz in der Retorte blieb. Der aus dem Destillat mit Aether ausgezogene Körper ist ohne Zweifel Orthonitrophenylacetylen. Es ist äusserlich der isomeren Paraverbindung ganz gleich, besitzt einen ähnlichen, jedoch unangenehmeren Geruch wie jene, liefert eine rothe Kupfer- und eine gelbe Silberverbindung. Es schmilzt bei 80° ohne Zersetzung. In Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroin,

Schwefelkohlenstoff, sowie in heissem Wasser ist es leicht, schwieriger in kaltem Wasser löslich. Aus der heiss gesättigten Lösung setzt es sich beim Erkalten in feinen farblosen Nadeln ab.

Die von dem Orthonitrophenylacetylen durch Ausschütteln mit Aether befreite, rothe, klare, wässerige Lösung enthält das Kalisalz der Orthonitrophenylpropiolsäure, welch letztere daraus durch Schwefelsäure frei gemacht wurde. Durch fractionirtes Fällen, d. h. dadurch, dass man zuerst nur ganz wenig Schwefelsäure zusetzt und gehörig schüttelt, erhält man einen braunroth gefärbten Niederschlag und im Filtrat davon durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure bis zur vollständigen Zersetzung des Kalisalzes eine fast weisse Fällung. Da die Orthonitrophenylpropiolsäure in Wasser etwas löslich ist, so kann durch Ausschütteln des Filtrates mit Aether noch eine weitere Portion derselben gewonnen werden. Die so erhaltene Säure wird dann zur Reinigung in Barytwasser gelöst und der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Hiebei geht mit dem kohlensauren Baryt zugleich die die Säure färbende Verunreinigung in den Niederschlag. Nachdem zur Austreibung der gelösten Kohlensäure schwach erwärmt und dann filtrirt worden ist, versetzt man das nur schwach gelbliche Filtrat mit überschüssiger Salzsäure und nimmt die ausgeschiedene Säure mit Aether auf. Die aetherische Lösung wird mit wasserfreiem schwefelsaurem Natron getrocknet, filtrirt, der Aether zum Theil abdestillirt und der Rest im Exsiccator verdunsten gelassen. Vollständiges Abdestilliren des Aethers ist nicht räthlich, weil dann der Rückstand immer wieder gefärbt ist. Die Säure bleibt so als farblose oder schwach röthliche, seideglänzende Masse zurück. Die Analyse ergab folgendes:

0,2103 gr. Substanz lieferten 0,4368 gr CO_2 uud 0,0551 gr H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C :	56,63	56,54
H :	2,91	2,62

Die Orthonitrophenylpropiolsäure

$$C_6H_4\begin{matrix}-NO_2\\ \\ -C\equiv C-COOH\end{matrix}$$

schmilzt bei 157° unter Zersetzung zu einer braunrothen Masse; ein Sublimat ist nicht zu bemerken. Sie ist in heissem Wasser leicht und auch in kaltem ziemlich löslich; beim Lösen in heissem Wasser erhält man stets eine rothgefärbte Flüssigkeit, aus der beim Erkalten die Säure in rothen, perlmutterglänzenden, moosförmig vereinigten, weichen Blättchen auskrystallisirt. Sie ist ferner löslich in Alkohol, in Aether, sehr schwer in Chloroform, kaum in Petroleumaether und in Schwefelkohlenstoff. Bei Destilliren mit Wasserdampf verhält sich die Orthonitrophenylpropiolsäure wie die isomere Paraverbindung; sie zersetzt sich in Kohlensäure und Orthonitrophenylacetylen, welches sich im Destillat in feinen Nädelchen ausscheidet und durch seinen Schmelzpunkt und sein Verhalten zu ammoniakalischer Kupferchlorürlösung als solches erkannt wurde

---

Eine ätherische Lösung des Orthonitrophenylacetylens absorbirt mit Leichtigkeit Brom und es bleibt beim Verdunsten des Aethers ein gelbes klares Oel von eigenthümlichem Geruch. Ein ebensolches flüssiges, nach Rosenöl riechendes, Bromadditionsprodukt lässt sich aus der Paraverbindung erhalten.

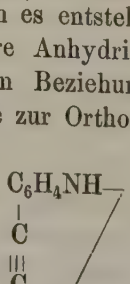
Das Orthonitrophenylacetylen lässt sich sehr leicht reduziren. Setzt man zu einer heissen wässerigen Lösung desselben Kalilauge und dann Eisenvitriol, so entsteht sofort ein rother Niederschlag von Eisenoxydhydrat. Aus einer solchen mit Eisenvitriol bis zum Auftreten eines schwarzen Niederschlags versetzten alkalischen Lösung wird durch Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben das Reduktionsprodukt als gelbes, dickes, nicht erstarrendes Oel erhalten. Dasselbe hat einen starken, etwas fäkalartigen und dabei süsslichen, in verdünntem Zustand an Jasmin erinnernden Geruch Der Körper ist Orthoamidophenylacetylen und hat dieselbe empirische Zusammensetzung wie das Indol. Mit rauchender Salzsäure übergossen entsteht das salzsaure Salz desselben als fester weisser Körper, der sich am Licht braun färbt. Eine nähere Untersuchung desselben habe ich noch nicht ausgeführt.

Ein Versuch, das Para-Nitrophenylacetylen in alkoholischer Lösung mittelst essigsaurem Eisenoxydul und Kalilauge zu reduziren, hat zu keinem Resultat geführt, indem Verharzung eintrat.

Sehr interessante Resultate liefert die Reduktion der Orthonitrophenylpropiolsäure.

Setzt man zu einer alkalischen Lösung der Orthonitrophenylpropiolsäure eine geringe Menge Eisenvitriol und erhitzt, so fällt Eisenoxyhydrat aus. Setzt man jetzt mehr Eisenvitriol zu, schüttelt und filtrirt, so überzieht sich das gelbe Filtrat bei längerem Stehen an der Luft mit einem metallisch schimmernden Häutchen, welches nichts anderes ist, als Indigblau. Die Flüssigkeit stellt also eine Küpe dar und enthält Indigweiss. Ein ähnliches Resultat ergab die Reduktion der Orthonitrophenylpropiolsäure mit Schwefelwasserstoff. Setzt man nämlich zu einer Lösung der Säure in überschüssigem kohlensaurem Natron etwas Schwefelwasserstoffwasser und erwärmt gelinde, so färbt sich die Flüssigkeit in Kurzem blau und es fällt Indigo als blauer Niederschlag aus. Der so erhaltene Indigo erweist sich in jeder Beziehung mit dem natürlichen identisch. Er lässt sich leicht zu einer farblosen Verbindung reduziren, die an der Luft wieder blau wird, er lässt sich sublimiren und bildet dabei violette Dämpfe, ist in Wasser, Alkohol, Aether, in Alkalien und verdünnten Säuren unlöslich.

Auch mittelst Zinn und Salzsäure kann die Orthonitrophenylpropiolsäure reduzirt werden. Dabei erhält man aber keinen Farbstoff, sondern es entsteht wahrscheinlich die Amidosäure oder das innere Anhydrid derselben, welches zum Carbostyril in derselben Beziehung steht, wie die Orthoamidophenylpropiolsäure zur Orthoamidozimmtsäure, also folgende Constitution hat:



Vergleicht man die empirischen Formeln des Orthonitrophenylacetylens $C_8H_5NO_2$ und des Indigo's C_8H_5NO miteinander, so sieht man, dass sich letzteres von ersterem durch einen Mindergehalt von 1 Atom O unterscheidet. Da die Orthonitrophenylpropiolsäure leicht in Kohlensäureanhydrid und Nitrophenylacetylen zerfällt, so ist anzunehmen, dass bei der Reduktion der Propiolsäure sich zunächst CO_2 abspaltet. Da ferner aus allen Untersuchungen über das Indigblau hervorgeht, dass dasselbe den Sauerstoff in der Seitenkette enthält, und in obiger Reaktion nirgends disponibler Sauerstoff als in der Nitrogruppe zu finden ist, so wird man zu der weiteren Annahme genöthigt, dass der Sauerstoff der Nitrogruppe des Orthonitrophenylacetylen's die Seitenkette oxydirt. Solche Reaktionen sind bei den Orthonitroverbindungen wohl möglich; so hat Greif[1]) kürzlich aus Orthonitrotoluol Anthranilsäure erhalten und dabei auf noch einige analoge Fälle hingewiesen. Diese beiden Annahmen, nämlich die Abspaltung von Kohlensäure und die Oxydation der Seitenkette durch den Sauerstoff der Nitrogruppe in der Orthonitrophenylpropiolsäure, werden bei allen Versuchen, den Vorgang der Indigobildung aus dieser Säure zu erklären, als Grundlagen zu dienen haben. Vollständig wird die Reaktion erst dann aufgeklärt werden können, wenn man mehr über die Constitution des Indigblau weiss, und dazu trägt jedenfalls das Studium der Metamorphosen der Orthonitrophenylpropiolsäure viel bei.

Ich hatte die Absicht, die Reduktionsprozesse und Reduktionsprodukte der Para- und Orthonitrophenylpropiolsäure eingehend zu studieren, werde aber nun diese Arbeit nicht fortsetzen, da Herr Professor Baeyer, ohne dass ich irgend welche Kenntniss davon hatte, mit derselben Arbeit beschäftigt ist, und bereits ein Patent auf die Fabrikation von Indigo aus Orthonitrozimmtsäure genommen hat.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **1880**, 288.

Verhalten des Para- und Ortho-Nitrophenyldibrompropionsäure-Esters gegen Wasser bei höherer Temperatur.

Beim Kochen mit Wasser wird der Para-Ester nicht oder doch nur sehr wenig angegriffen. Beim Destilliren mit Wasserdampf erhält man ein ganz schwach trübes Destillat, während der Rückstand in der Retorte nach dem Trocknen noch den unveränderten Schmelzpunkt des Esters besitzt und das darin befindliche Wasser keinen Bromwasserstoff enthält. Die in mehreren Litern Destillat enthaltene Substanzmenge war so gering, dass sie zu einer Analyse nicht ausreichte; sie hatte den Schmelzpunkt 108—110°, schien also wesentlich unveränderter Ester zu sein. Um eine Einwirkung des Wassers hervorzurufen, wurde daher der Ester mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Aus vielen Versuchen ging hervor, dass es am zweckmässigsten ist, auf 1 Theil Ester 40 Theile Wasser anzuwenden und damit 3 bis 4 Tage auf 120—130° zu erhitzen. Hiebei ist nach dem Erkalten die Röhre fast ganz mit feinen gelbrothen Krystallnadeln angefüllt, neben welchen sich noch eine geringe Menge eines braunen Harzes vorfindet. Die Röhre öffnet sich ohne Druck. Hat man auf 130—140° erhitzt, so sind die Krystalle braun gefärbt, die Harzmenge ist grösser und beim Oeffnen entweicht Kohlensäure. Erhitzt man auf 140—150° so ist schon nach fünf Stunden der ganze Röhreninhalt in eine humusartige Masse verwandelt. — Die erhaltene Krystallmasse ist in heissem, wie in kaltem Wasser unlöslich. Sie wurde in kohlensaurem Natron gelöst, die trübe Lösung filtrirt, dann mit Aether ausgeschüttelt, wobei das färbende Harz vom Aether aufgenommen wird, und schliesslich das Natronsalz wieder mit Schwefelsäure zersetzt. Der entstandene Niederschlag wurde nach dem Filtriren und Auswaschen in heissem Alkohol gelöst; beim Erkalten schied sich fast die ganze Menge des Körpers in feinen stark glänzenden Nädelchen ab, welche ganz das Aussehen der aus heissem Alkohol beim Erkalten auskrystallisirenden Paranitrozimmtsäure hatten. Ihr

Schmelzpunkt wurde bei 274° gefunden und die Analyse bewies, dass wirklich nichts anderes als Paranitrozimmtsäure vorlag:

0,2720 gr Substanz lieferten 0,5554 CO_2 und 0,0916 H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C :	55,70	55,95
H :	3,74	3,62

Die neben den Krystallen in der Röhre vorhandene Flüssigkeit war gelb gefärbt, reagirte stark sauer und enthielt reichlich Bromwasserstoff. Beim Destilliren derselben schied sich im Destillat eine sehr geringe Menge eines farblosen Körpers aus, welcher ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte reduzirte. In der Retorte blieb etwas Harz zurück. Die Ausbeute an Paranitrozimmtsäure war nahezu gleich der berechneten.

Fast genau ebenso wie die Paraverbindung verhält sich der Orthonitrophenyldibrompropionsäure-Ester gegen Wasser. Von kochendem Wasser wird er ebenfalls nicht oder kaum angegriffen; beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr zeigt er aber grosse Neigung zu verharzen. Man darf daher die Temperatur nicht über 120° steigen lassen. Nach zwei- bis dreitägigem Erhitzen ist die erkaltete Röhre mit gelblichen haarfeinen Kryställchen angefüllt, neben welchen sich eine ziemliche Quantität braunes Harz vorfindet; Druck ist beim Oeffnen nicht zu bemerken. Die Krystallmasse wurde gerade so wie bei der Paraverbindung behandelt und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol eine weisse lockere, aus verfilzten feinen Nadeln bestehende Säure erhalten, welche bei 232° schmolz und durch die Analyse als Orthonitrozimmtsäure erkannt wurde:

0,1605 gr Substanz lieferten 0,3274 gr CO_2 und 0,0581 H_2O

	Gefunden:	Berechnet:
C :	55,64	55,95
H :	4,02	3,62

Die neben den Krystallen in der Röhre befindliche Flüssigkeit besass gelbe Farbe, saure Reaktion und enthielt Bromwasserstoff. Beim Destilliren derselben blieb ein Harz zurück; das klare Destillat reduzirte ammoniakalische Silber-

lösung, enthielt aber nur Spuren eines durch Aether ausziehbaren Körpers. — Die Menge der erhaltenen Orthonitrozimmtsäure betrug etwa $^2/_3$ der berechneten.

Wie sich diese merkwürdigen Resultate erklären lassen, ob mit der Verseifung die beiden Bromatome der gebromten Nitrozimmtsäure-Ester nur einfach abfallen, oder ob die Gegenwart des entstandenen Alkohols diesen Austritt des Broms bewirkt, lässt sich vor der Hand nicht entscheiden. Uebrigens beobachtete Pagenstecher[1]) einen ähnlichen Fall; derselbe erhielt nämlich bei Einwirkung von Wasser auf Dibromhydrotiglinsäure wieder regenerirte Tiglinsäure (neben Monobrombutylen).

[1]) Liebig's Ann. 195, 125.

Aus den bis jetzt erhaltenen Resultaten der vorliegenden Untersuchung ergibt sich, dass durch den Eintritt der Nitrogruppe in den Benzolkern der Zimmtsäure das Bestreben der letzteren, sich mit negativen Radikalen zu verbinden und in eine gesättigte Verbindung überzugehen, bedeutend geschwächt wird. Während die Zimmtsäure sehr leicht Brom sowie Bromwasserstoff absorbirt, vereinigen sich die Nitrozimmtsäuren nur langsam und schwierig mit Brom; ebenso schwer scheinen sie sich auch mit Halogenwasserstoff zu verbinden[1]). Durch Neutralisation, d. h. Ueberführung in Ester, wird dagegen der Einfluss der Nitrogruppe in dieser Beziehung zum Theil wieder aufgehoben, indem die Ester der Nitrozimmtsäuren sich leicht bromiren lassen. Ebenso gelingt es nach Beilstein und Kuhlberg[2]) leicht, der Paranitrozimmtsäure in alkalischer Lösung unterchlorige Säure zu addiren. — Sehr bemerkenswerth ist es, dass die beiden Bromatome im Ester der Nitrophenyldibrompropionsäuren beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr unter gleichzeitiger Verseifung der Ester „ohne Ersatz" herausgenommen werden, indem wieder Nitrozimmtsäure regenerirt wird. Indessen ist es, wie schon gesagt, noch nicht ausgemacht, dass hier der Einfluss der Nitrogruppe die Reaktion veranlasst, möglicherweise kann auch die Gegenwart des bei der Verseifung entstandenen Alkohols das Austreten des Broms veranlassen. Diese Frage kann vielleicht durch die Untersuchung des Verhaltens des Phenyldibrompropionsäure-Esters zu Wasser bei höherer Temperatur entschieden werden.

Aber nicht allein die durch Anlagerung von negativen Radikalen an die ungesättigte Seitenkette entstandenen Additionsprodukte, auch die durch Ersatz von Wasserstoff in

---

[1]) Erlenmeyer: Ber. d. deutsch. chem. Ges. **1879**, 1608 (Anmerkung).
[2]) Liebig's Ann. **163**, 141.

der Seitenkette entstandenen Substitutionsprodukte der Nitrozimmtsäure enthalten die eingetretenen negativen Radikale weniger fest gebunden, als die entsprechenden Derivate der Zimmtsäure. Dies beweist der leichte Uebergang der Para-Nitromonobromzimmtsäure, resp. deren Salze, in Para-Nitrophenylacetylen. In den Nitrophenylpropiolsäuren wird sogar die Carboxylgruppe durch den Einfluss der Nitrogruppe sehr gelockert; sie spaltet sich schon beim Kochen mit Wasser ab, während bei der Phenylpropiolsäure eine solche Abspaltung erst beim Erhitzen auf 120° im zugeschmolzenen Rohr eintritt.

Was den Einfluss der relativen Stellung der Nitrogruppe im Benzolkern auf das Verhalten der Seitenkette anlangt, so scheinen Unterschiede sich erst bei der Reduction der betreffenden correspondirenden Verbindungen bemerkbar zu machen. Die Orthonitroverbindungen zeigen beim Reduciren unter gewissen Umständen ein anormales Verhalten, welches namentlich bei der Ortho-Nitrophenylpropiolsäure noch der Aufklärung bedarf. Die Reduktionsprodukte der Paranitroverbindungen habe ich zwar noch nicht untersucht, indess ist es als sehr wahrscheinlich anzunehmen, dass bei ihnen nur einfach das Radikal NO_2 in NH_2 umgewandelt wird. Interessant wird es sein, das Verhalten der Para-Amidophenylpropiolsäure gegen kochendes Wasser zu untersuchen. Wie nämlich die negative Nitrogruppe in der Nitrophenylpropiolsäure die leichte Abspaltung des Carboxyls begünstigt, so ist zu erwarten, dass die positive Amidogruppe in der Amidophenylpropiolsäure jene Abspaltung erschwert. —

Die vorliegendende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in München ausgeführt. Herrn Professor Erlenmeyer spreche ich für die werthvollen Rathschläge, die er mir im Verlauf derselben zu Theil werden liess, an dieser Stelle meinen besten Dank aus.